

# ORIENTED ACRYLIC HOTMELTS DOLLAR I()

**Patent number:** WO0202709  
**Publication date:** 2002-01-10  
**Inventor:** BARGMANN RENKE (DE); HUSEMANN MARC (DE);  
 ZOELLNER STEPHAN (DE)  
**Applicant:** TESA AG (DE); BARGMANN RENKE (DE);  
 HUSEMANN MARC (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)  
**Classification:**  
 - international: C09J133/00; C09J7/00  
 - european: C09J7/02F2D; C09J133/06  
**Application number:** WO2001EP06682 20010613  
**Priority number(s):** DE20001031868 20000630; DE20001034069 20000713

## Also published as:

WO0202709 (A1)  
 WO0202709 (A1)  
 US2004038061 (A1)  
 DE10034069 (A1)  
 EP1299493 (B1)

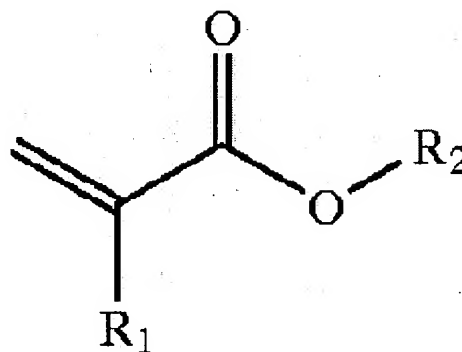
## Cited documents:

US5866249  
 XP004175818

Report a data error here

## Abstract of WO0202709

The invention relates to an adhesive material obtained by means of radical polymerisation. Said adhesive material is characterised in that it comprises at least 65 wt % of at least one acrylic monomer from the group of compounds of the following formula (I), wherein R<sub>1</sub> represents H or CH<sub>3</sub> and the radical R<sub>2</sub> represents H or CH<sub>3</sub> or is selected from the group of branched or non-branched, saturated alkyl groups comprising 2-20 carbon atoms. The average molecular weight of said adhesive material is, at least 650.000. The adhesive material is applied to a support and has a preferred direction. The measured refraction index n<sub>MD</sub> of the preferred direction is greater than the measured refraction index n<sub>CD</sub> of a preferred vertical direction. The difference DELTA n=n<sub>MD</sub>-n<sub>CD</sub> amounts to at least, 1.10<-5>.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2002/002709 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09J 133/00, 7/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2001/006682

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Juni 2001 (13.06.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 31 868.1 30. Juni 2000 (30.06.2000) DE  
100 34 069.5 13. Juli 2000 (13.07.2000) DE

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 5. August 2004

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(15) Informationen zu Berichtigungen:  
siehe PCT Gazette Nr. 32/2004 vom 5. August 2004, Section II  
Frühere Berichtigung:  
siehe PCT Gazette Nr. 16/2002 vom 18. April 2002, Section II

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARGMANN, Renke [DE/DE]; Lenhartstr. 1, 20249 Hamburg (DE). HUSEMANN, Marc [DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). ZÖLLNER, Stephan [DE/DE]; Osterkamp 4, 22043 Hamburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORIENTED ACRYLIC HOTMELTS

(54) Bezeichnung: ORIENTIERTE ACRYLATHOTMELTS

(57) Abstract: The invention relates to an adhesive material obtained by means of radical polymerisation. Said adhesive material is characterised in that it comprises at least 65 wt % of at least one acrylic monomer from the group of compounds of the following formula (I), wherein R<sub>1</sub> represents H or CH<sub>3</sub> and the radical R<sub>2</sub> represents H or CH<sub>3</sub> or is selected from the group of branched or non-branched, saturated alkyl groups comprising 2-20 carbon atoms. The average molecular weight of said adhesive material is, at least 650.000. The adhesive material is applied to a support and has a preferred direction. The measured refraction index n<sub>MD</sub> of the preferred direction is greater than the measured refraction index n<sub>CD</sub> of a preferred vertical direction. The difference Δn=n<sub>MD</sub>-n<sub>CD</sub> amounts to at least, 1.10<sup>-5</sup>.

(57) Zusammenfassung: Haftklebmasse, erhältlich durch radikalische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebmasse zu mindestens Gew.-65% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert: wobei R<sub>1</sub>=H oder CH<sub>3</sub> ist und der Rest R<sub>2</sub>=H oder CH<sub>3</sub> ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2-20 Kohlenstoffatomen; das mittlere Molekulargewicht der Haftklebmasse mindestens 650.000 beträgt, die auf einen Träger aufgetragene Haftklebmasse eine Vorzugsrichtung besitzt, wobei der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n<sub>MD</sub> grösser ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n<sub>CD</sub>, und wobei die Differenz Δn=n<sub>MD</sub>-n<sub>CD</sub> mindestens 1.10<sup>-5</sup> beträgt.

WO 2002/002709 A1

5

## Beschreibung

### Orientierte Acrylathotmelts

10

Die Erfindung betrifft orientierte Polyacrylathafklebmassen mit anisotropen Eigenschaften.

15

Durch immer größere Umweltauflagen und Kostendruck besteht zur Zeit der Trend zur Herstellung von Haftklebmassen ohne, oder nur mit geringen Mengen an Lösemittel. Dieses Ziel kann am einfachsten durch die Heißschmelz-Technologie (Hotmelt-Technologie) verwirklicht werden. Ein weiterer Vorteil ist die Produktionszeitverkürzung. Hotmelt-Anlagen können Klebmassen bedeutend schneller auf Träger oder Trennpapier laminieren und so Zeit und Geld einsparen.

20

Die Hotmelt-Technologie stellt aber immer höhere Anforderungen an die Klebmassen. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden insbesondere Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind.

25

Zur Herstellung von Acrylathotmelts werden konventionell Acrylatmonomere in Lösung polymerisiert und anschließend das Lösemittel in einem Aufkonzentrationsprozeß im Extruder entfernt.

30

Neben den Vorteilen in der Transparenz und der Witterungsstabilität müssen Acrylathafklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich Scherfestigkeit gerecht werden. Dies wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht.

35

Für die Eigenschaften von Haftklebmassen spielt auch die Orientierung der Makromoleküle eine bedeutende Rolle. Während der Herstellung, der Weiterverarbeitung oder der späteren (mechanischen) Beanspruchung von Polymeren bzw. Polymere massen kann es zu hohen Orientierungsgraden der Makromoleküle in bevorzugte Richtungen im gesamten Polymerverband kommen. Durch die Orientierung kann es zu besonderen Eigen-

schaften der entsprechenden Polymere kommen. Einige Beispiele für durch den Orientierungsgrad beeinflussbare Eigenschaften sind Festigkeit bzw. Steifigkeit der Polymere bzw. der daraus hergestellten Kunststoffe, thermische Leitfähigkeit, thermische Stabilität sowie anisotropes Verhalten bezüglich der Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten.

- 5 Eine wesentliche von der Orientierung der Bausteine abhängende Eigenschaft ist die Brechung des Lichtes (ausgedrückt durch den entsprechenden Brechungsindex  $n$ ) bzw. die Verzögerung  $\delta$ .

- 10 Von der verfahrenstechnischen Seite bietet die Elektronenstrahlvernetzung Vorteile. So können beispielsweise durch die Vernetzung bestimmte Zustände „eingefroren“ werden.

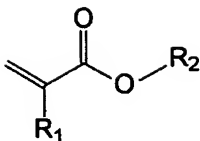
- 15 Die Erhaltung der partiellen Orientierung in teil-kristallinen Kautschuk-Klebmassen wurde bereits in der US 5,866,249 beschrieben. Durch die anisotropen Klebeeigenschaften konnten innovative Haftklebeanwendungen definiert werden.

- 20 Aufgabe der Erfindung ist es, orientierte Polyacrylatmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine hinreichende Lebensdauer des anisotropen Zustands besitzen und welche durch ihre Orientierung günstige Eigenschaften bezüglich ihrer Verwendung als Haftklebmasse besitzen, insbesondere bezüglich ihrer Klebeeigenschaften. Aufgabe ist es weiterhin, ein Verfahren zur Herstellung solcher Haftklebmassen anzubieten.

- 25 Gelöst wird die Aufgabe überraschend und für den Fachmann in nicht vorhersehbarer Weise durch die Haftklebmasse, wie sie im Hauptanspruch dargestellt ist. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Weiterentwicklungen dieser Haftklebmasse. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung derartiger Haftklebmassen sowie eine Verwendung hierfür beansprucht.

- 30 Der Hauptanspruch betrifft dementsprechend eine Haftklebmasse, welche durch radikalische Polymerisation erhältlich ist, wobei
- die Haftklebmasse zu mindestens 65 Gew.-% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert

3



wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  ist und der Rest  $R_2 = H$  oder  $CH_3$  ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen.

- 5
- das mittlere Molekulargewicht der Haftklebmasse mindestens 650.000 beträgt,
  - die auf einen Träger aufgetragene Haftklebmasse eine Vorzugsrichtung besitzt, wobei der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex  $n_{MD}$  größer ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex  $n_{CD}$ , und wobei die Differenz  $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$  mindestens  $1 \cdot 10^{-5}$  beträgt,

10

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der erfinderischen Haftklebmassen ist der Rest  $R_2$  gewählt aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 - 9 Kohlenstoffatomen.

- 15
- Als nicht ausschließliche Beispiele für Alkylgruppe, welche für den Rest  $R_2$  in bevorzugter Weise Anwendung finden können, seien im folgenden genannt Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Lauryl-, oder Stearyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure.

- 20
- In einer weiteren sehr günstigen Ausführungsform der erfinderischen Haftklebmasse werden als Monomere Vinylverbindungen, welche funktionelle Gruppen enthalten, mit einem Anteil von 0 - 35 Gewichtsprozent eingesetzt. In diesem Sinne fallen auch Acrylverbindungen mit funktionellen Gruppen unter die Bezeichnung „Vinylverbindung“. Solche funktionelle Gruppen enthaltenden Vinylverbindungen sind Maleinsäureanhydrid, Styrol, Styrol-Verbindungen, Vinylacetat, (Meth)acrylamide, N-substituierte (Meth)acrylamide,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, Trichloracrylsäure, Itaconsäure, Vinylacetat, Hydroxyalkyl(meth)acrylat, aminogruppenhaltige (Meth)acrylate, hydroxygruppenhaltige (Meth)acrylate, besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, und/oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und mit Doppelbindung funktionalisierte Fotoinitiatoren; die vorstehende Aufzählung ist nur beispielhaft und nicht abschließend.
- 25
- 30

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung orientierter Acrylathafklebmassen beansprucht, welches insbesondere hervorragend geeignet ist, die erfinderischen Haftklebmassen herzustellen. Dieses Verfahren zeichnet sich durch die folgenden Schritte aus:

- 5       • Polymerisation eines Gemisches enthaltend zumindest ein Monomer auf Vinyl-, Acryl- oder Methacrylbasis oder eine Kombination dieser Monomere, wobei das mittlere Molekulargewicht der entstehenden Polymere oberhalb von 650.000 liegt,
- anschließender Extrusionsbeschichtung der Polymermasse ,
- 10       • anschließender Vernetzung der Polymermasse auf dem Träger durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen.

Die Extrusionsbeschichtung erfolgt dabei bevorzugt durch eine Extrusionsdüse. Die verwendeten Extrusionsdüsen können aus einer der drei folgenden Kategorien stammen: T-Düse, Fischeschwanz-Düse und Bügel-Düse. Die einzelnen Typen unterscheiden sich  
15 durch die Gestalt ihres Fließkanals. Zur Herstellung von orientierten Acrylathafklebmassen wird besonders bevorzugt mit einer Bügeldüse auf einen Träger beschichtet, und zwar derart, daß durch eine Relativbewegung von Düse zu Träger eine Polymerschicht auf dem Träger entsteht.

Die Zeitdauer zwischen der Beschichtung und der Vernetzung ist in günstiger Weise sehr  
20 gering, bevorzugt nicht größer als 10 s.

Durch die Ausformung des Acrylathotmelts in der Bügel-Düse sowie den Austritt aus der Düse mit einer bestimmten Filmdicke, durch die Reckung des Haftklebmassenfilms beim Übertrag auf das Trägermaterial auf eine dünnere Filmdicke und durch die anschließende Inline-Vernetzung wird die Orientierung erhalten.

25 Für die Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung der entsprechenden Monomere derart gewählt wird, daß die resultierenden Klebmassen entsprechend D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, Verlag VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] haftklebende Eigenschaften besitzen. Hierfür  
30 sollte die Glasübergangstemperatur der Acrylathafklebmasse unterhalb 25 °C liegen.

Die freie radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungs-

mittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt die dem Fachmann zu diesem Zwecke bekannten Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Bei der Polymerisation können weitere Regler zur Molekulargewichtssenkung und Verringerung der Polydispersität eingesetzt werden. Als sogenannte Polymerisationsregler können beispielsweise Alkohole und Ether verwendet werden. Das Molekulargewicht der Acrylathafklebemassen liegt vorteilhaft zwischen 650.000 und 2.000.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 700.000 und 1.000.000 g/mol.

In einer bevorzugten Vorgehensweise wird die Polymerisation in Polymerisationsreaktoren durchgeführt, die im allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäßen, Rückflußkühler, Heizung und Kühlung versehen sind und für das Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre und Überdruck ausgerüstet sind.

Nach der Polymerisation in Lösemittel kann das Polymerisationsmedium unter vermindertem Druck entfernt werden, wobei dieser Vorgang bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 80 bis 150 °C durchgeführt wird. Die Polymere können dann in lösemittelfreiem Zustand, insbesondere als Schmelzhafkleber, eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch von Vorteil, die erfindungsgemäßen Polymere in Substanz herzustellen.

Zur Herstellung der Acrylathafklebemassen können die Polymere in üblicher Weise modifiziert werden. Beispielsweise können klebrigmachende Harze, wie Terpen-, Terpenphenol-, C5-, C9-, C5/C9- Kohlenwasserstoff-, Pinen-, Inden- oder Kolophoniumharze auch in Kombination miteinander zugesetzt werden. Weiterhin können auch Weichmacher, verschiedene Füllstoffe (z.B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Mikrovollkugeln, Voll- oder Hohlgaskugeln, Kieselsäure, Silikaten, Kreide, blockierungsfreie Isocya-

nate etc.), Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel und/oder Beschleuniger als Zusätze verwendet werden. Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.

Die reinen oder abgemischten Acrylathotmelts werden durch eine Düse mit variabler Schlitzbreite auf einen Träger beschichtet und anschließend auf dem Träger mit Elektronenstrahlen gehärtet. Als Trägermaterial sind prinzipiell BOPP, PET, Vlies, PVC, Schaum oder Trennpapiere (Glassine, HDPE, LDPE) geeignet. Die Vernetzung erfolgt im Inline-Betrieb unmittelbar nach dem Auftragen der Haftklebemasse auf den Träger.

Die Messung der Orientierung der Klebemasse kann mit einem Polarimeter, mit Infrarot-Dichroismus oder mit Röntgenstreuung erfolgen. Die Messungen zeigten, daß die Orientierung in Acrylathaftklebmassen im unvernetzten Zustand lediglich einige Tage erhalten bleibt. Das System relaxiert in der Ruhe- oder Lagerungszeit und verliert seine Vorzugsrichtung. Durch die sofortige Elektronenstrahl-Vernetzung nach der Beschichtung durch die Düse kann dieser Effekt bedeutend verstärkt werden. Die Relaxierung der orientierten Polymerketten konvergiert gegen null, und die orientierten Haftklebmassen können ohne Verlust ihrer Vorzugsrichtung über einen sehr großen Zeitraum gelagert werden. Die Ausprägung der Orientierung innerhalb der Acrylathaftklebmassen ist sowohl von der Düsen- und Beschichtungstemperatur als auch von der Temperatur des Trägermaterials abhängig. Die besten Orientierungs-Effekte werden durch das Ablegen auf einer kalten Oberfläche erzielt. Daher sollte das Trägermaterial durch eine Walze während der Beschichtung direkt gekühlt werden. Die Kühlung der Walze kann durch einen Flüssigkeitsfilm von außen oder von innen oder durch ein kühlendes Gas erfolgen. Weiterhin sollte zur Erzielung eines hohen Orientierungsgrades die Beschichtungs- und Düsentemperatur herabgesetzt werden. Der Grad der Orientierung ist durch die Düsenpaltbreite frei einstellbar. Je dicker der Haftklebmassenfilm ist, der aus der Extrusionsdüse herausgedrückt wird, desto stärker kann die Klebemasse auf einen dünneren Haftklebmassenfilm auf dem Trägermaterial gereckt werden. Dieser Reckungsvorgang kann neben der frei einstellbaren Düsenbreite auch durch die Bahngeschwindigkeit des abnehmenden Trägermaterials frei eingestellt werden. Durch den Beschichtungsvorgang wird die Klebemasse orientiert.



Die Anisotropie kann auch nachträglich durch Streckung einer Acrylathaftklebemasse auf einem dehnbaren Träger erzeugt werden.

## 5 Experimente

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden durch Experimente beschrieben.

10 Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebemassen zu evaluieren.

### Testmethoden

#### 180° Klebkrafttest (Test A)

15 Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester oder silikonisiertem Trennpapier gecoateten Acrylathaftklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Es wurde – je nach Richtung und Reckung – Längs oder Quermuster auf der Stahlplatte verklebt. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180° Winkel vom Sub-

20 strat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

#### 25 Messung der Doppelbrechung (Test B)

##### Version 1

Ein Spektralphotometer Modell Uvikon 910 wurde im Probenstrahl mit zwei gekreuzten Polaroidfiltern versehen. Orientierte Acrylate wurden zwischen zwei Objekträgern fixiert. Die Schichtdicke der orientierten Probe wurde aus Vorversuchen mittels Dickentaster

30 ermittelt. Die derart vorbereitete Probe wurde im Meßstrahl des Spektralphotometers derart platziert, daß ihre Orientierungsrichtung um jeweils 45° von den optischen Achsen der beiden Polaroidfilter abwich. Mittels einer zeitaufgelösten Messung wurde dann die Transmission T über die Zeit verfolgt. Aus den Transmissionsdaten wurde dann die Doppelbrechung gemäß folgender Beziehung ermittelt:

35

$T = \sin^2(\pi \times R)$  , wobei R = Retardation.

Die Retardation R setzt sich wie folgt zusammen:

5  $R = \frac{d}{\lambda} \Delta n$  , wobei d = Probendicke

Die Transmission setzt sich weiterhin aus  $T = \frac{I_t}{I_0}$  zusammen. Somit ergibt sich letztendlich für die Doppelbrechung

10  $\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{T}$  .

#### Version 2

Die Messung der Doppelbrechung erfolgte mit einem Versuchsaufbau, wie er analog in der Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, Vol. 10, S. 505, 1987 als Circular-Polariskop beschrieben ist. Das ausgesendete Licht eines diodengepumpten Festkörperlasers mit der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm wird zunächst durch ein Polaroidfilter linear polarisiert und dann unter Verwendung einer  $\lambda/4$ -Platte mit  $\lambda = 532$  nm zirkular polarisiert. Dieser derart polarisierte Laserstrahl wird sodann durch die orientierte Acrylatmasse geführt. Da Acrylatmassen hochtransparent sind, kann der Laserstrahl die Masse praktisch ungehindert passieren. Sind die Polymerelemente der Acrylatmasse orientiert, so hat dies eine Änderung der Polarisierbarkeit der Acrylatmasse je nach Beobachtungswinkel zur Folge (Doppelbrechung). Der E-Vektor des zirkular polarisierten Laserstrahles erfährt durch diesen Effekt eine Drehung um die Fortschreitungsachse des Laserstrahles. Nach Verlassen der Probe wird der derart manipulierte Laserstrahl durch eine zweite  $\lambda/4$ -

15  
20  
25

Platte mit  $\lambda = 532$  nm geführt, deren optische Achse um  $90^\circ$  von der optischen Achse der ersten  $\lambda/4$ -Platte abweicht. Nach diesem Filter schließt sich ein zweiter Polaroidfilter an, der ebenfalls um  $90^\circ$  vom ersten Polaroidfilter abweicht. Schließlich wird die Intensität des Laserstrahles mit einem Photosensor vermessen und  $\Delta n$  wie unter Version 1 beschrieben bestimmt.

Bestimmung des Gelanteils (Test C)

Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Proben-  
gewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert  
5 bestimmt.

Messung des Zug-/Dehnungsverhalten (Test D)

Streifen der Muster mit einer Breite von mindestens 30 mm und einer Länge von 50 mm  
wurden zu einem Probenkörper laminiert, um mindestens eine Dicke von 0,5 mm zu  
10 erreichen. Eventuelle Lufteinschlüsse sind dabei weitestgehend vermieden worden. Das  
erhaltene Laminat wurde auf eine Breite von exakt 20 mm geschnitten und die Streifen-  
enden mit Papier verklebt. Die Länge des Probenstücks zwischen den Papierstreifen-  
enden betrug dabei genau 25 cm. Die Dicke des Streifens wurde anschließend mittels  
eines Dickentasters auf 10 µm genau ermittelt.  
15 Der so erhaltene Probenkörper wurde dann unter Zuhilfenahme einer Universalprüf-  
maschine (Fa. Frank) einer Zug-/Dehnungsmessung unterworfen. Die ermittelten Kräfte  
wurden jeweils auf den Ausgangsquerschnitt als Spannung angegeben. Die relativen  
Dehnungen beziehen sich auf die Ausgangslänge von 25 mm. Als Prüfungsgeschwindigkeiten  
wurden 100, 300 und 600 mm/min eingestellt.

20

Messung des Rückschrumpfes (Test E)

Parallel zur Beschichtungsrichtung des Hotmelts wurden Streifen von min. 30 mm Breite  
und 20 cm Länge geschnitten. Bei Masseaufträgen von 130 g/m<sup>2</sup> wurden je 3 Streifen,  
bei 50 g/m<sup>2</sup> 8 Streifen übereinander laminiert, um vergleichbare Schichtdicken zu erhal-  
25 ten. Der derart erhaltene Körper wurde dann auf exakt 20 mm Breite geschnitten und an  
den jeweiligen Enden in einem Abstand von 15 cm mit Papierstreifen überklebt. Der auf  
diese Weise präparierte Prüfkörper wurde dann bei RT vertikal aufgehängt und die Ände-  
rung der Länge über die Zeit verfolgt, bis keine weitere Schrumpfung der Probe mehr  
festgestellt werden konnte. Die um den Endwert reduzierte Ausgangslänge wurde dann  
30 bezogen auf die Ausgangslänge als Rückschrumpf in Prozent angegeben.  
Für die Messung der Orientierung nach längerer Zeit wurden die beschichteten und ori-  
entierten Haftklebmassen über einen längeren Zeitraum als Lappenmuster gelagert und  
anschließend analysiert.

### Herstellung der Proben

#### Beispiel 1

- 5 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 2500 g Acrylsäure, 47,5 kg 2-Ethylhexylacrylat, und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 20 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend
- 10 Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 20 g AIBN hinzugegeben. Nach 5 h und 10 h wurde mit jeweils 15 kg Aceton/Isopropanol (97:3) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Beschichtung aus Lösung auf einen mit Vorstrich versehenen Polyesterträger wurde mit einem Streichbalken auf 130 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen, für 10 Minuten
- 15 bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet, mit silikonisiertem Trennpapier abgedeckt und letztendlich mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 40 kGy und einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.
- Für die Hotmeltbeschichtungen wurde das Lösungsmittel in einem Aufkonzentrations-
- 20 extruder entfernt.

#### Beispiel 2

- Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Zur Polymerisation wurden 5000 g Acrylsäure, 45 kg 2-Ethylhexylacrylat und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) eingesetzt. Im weiteren
- 25 Verlauf wurden die identischen Lösungsmittel- und Initiatormengen verwendet. Die Muster wurden mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

#### Beispiel 3

- 30 Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Zur Polymerisation wurden 3500 g Acrylsäure, 36,5 kg 2-Ethylhexylacrylat, 10 kg Methylacrylat und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) eingesetzt. Im weiteren Verlauf wurden die identischen Lösungsmittel- und Initiatormengen verwendet. Die Muster wurden mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

Beispiel 4

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Zur Polymerisation wurden 3000 g Acrylsäure, 35,5 kg 2-Ethylhexylacrylat, 7,5 kg Methylacrylat, 4 kg N-tert.-Butylacrylamid und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) eingesetzt. Im weiteren Verlauf wurden die identischen Lösungsmittel- und Initiatormengen verwendet. Die Muster wurden mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

Beispiel 5

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Zur Polymerisation wurden 3500 g Acrylsäure, 20,75 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20,75 kg Butylacrylat, 5 kg Methylacrylat, und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) eingesetzt. Im weiteren Verlauf wurden die identischen Lösungsmittel- und Initiatormengen verwendet. Die Muster wurden mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 50 kGy bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

Beispiel 6 (Reckung der Acrylathotmelts, Muster A - L)

Zur Erzeugung der Muster A - L wurde Beispiel 4 im Trocknungsextruder aufkonzentriert und durch eine Düse mit 300 µm (Muster A - F) und 780 µm Spaltbreite (G - L) auf einen silikonisierten Trennpapierträger mit 130 g/m<sup>2</sup> beschichtet. Die Bahngeschwindigkeit des Trägers betrug 80 m/min. Für die Muster A - C sowie G - I wurde der Trennpapierträger mit dem Haftklebefilm über eine Kühlwalze mit 25 °C geführt. Bei den Mustern D - F sowie J - L wurde diese Walze auf 90 °C hochgeheizt. Zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens wurden die Muster A, D, G und J sofort nach der Beschichtung im Inline-Prozess mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy und einer Beschleunigungsspannung von 230 kV ESH vernetzt. Die Muster B, E, H, und K wurden nach der Beschichtung für eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert und anschließend mit identischen Verfahrensparametern elektronenstrahlvernetzt. Die Muster C, F, I, und L wurden nach der Beschichtung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und anschließend mit identischen Verfahrensparametern elektronenstrahlvernetzt. Zur Analyse wurden von allen Mustern die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

Beispiel 7 (Muster 1#)

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Haftklebmasse wurde Beispiel 1 eingesetzt. Die Beschichtung erfolgt durch eine 300 µm breite Düse mit 130 g/m<sup>2</sup> Masseauf-

trag, einer Chillrolltemperatur von 25 °C (Außentemperatur der Stahlwalze, auf der das Trägermaterial beschichtet wird) der und einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min. Es wurde mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 40 kGy vernetzt und zur Analyse die Testmethoden A, B, C, D und E durchgeführt.

5

Beispiel 8 (Muster 2#)

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Haftklebemasse wurde Beispiel 2 eingesetzt. Die Beschichtung erfolgt durch eine 300 µm breite Düse mit 130 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag, einer Chillrolltemperatur von 25 °C und einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min.

10 Es wurde mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy vernetzt und zur Analyse die Testmethoden A, B, C, D und E durchgeführt.

Beispiel 9 (Muster 3#)

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Haftklebemasse wurde Beispiel 3 eingesetzt. Die Beschichtung erfolgt durch eine 300 µm breite Düse mit 130 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag, einer Chillrolltemperatur von 25 °C und einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min.

15 Es wurde mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy vernetzt und zur Analyse die Testmethoden A, B, C, D und E durchgeführt.

Beispiel 10 (Muster 5#)

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Haftklebemasse wurde Beispiel 5 eingesetzt. Die Beschichtung erfolgt durch eine 300 µm breite Düse mit 130 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag, einer Chillrolltemperatur von 25 °C und einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min.

20 Es wurde mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 50 kGy vernetzt und zur Analyse die  
25 Testmethoden A, B, C, D und E durchgeführt.

Resultate

30 Zur Untersuchung der Orientierung von Acrylathaftklebmassen und deren Vernetzbarkeit wurden zunächst verschiedene Acrylathaftklebmassen über freie radikalische Polymerisation hergestellt. Alle Klebmassen sind bezüglich Temperaturstabilität und Fließviskosität im Hotmelt-Prozess verarbeitbar. Die dargestellten Acrylathaftklebmassen wurden in Lösung polymerisiert und anschließend im Trocknungsextruder aufkon-

zentriert. Die Comonomerzusammensetzung der einzelnen Klebmassen ist in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Comonomerzusammensetzung der einzelnen Acrylathaftklebmassen

| Tabelle 1 |       |      |    |       |    |
|-----------|-------|------|----|-------|----|
| Beispiel  | 2-EHA | BA   | MA | NTBAM | AS |
| 1         | 95    | 0    | 0  | 0     | 5  |
| 2         | 90    | 0    | 0  | 0     | 10 |
| 3         | 73    | 0    | 20 | 0     | 7  |
| 4         | 71    | 0    | 15 | 8     | 6  |
| 5         | 41,5  | 41,5 | 10 | 0     | 7  |

- 5 2-EHA: 2-Ethylhexylacrylat  
 BA: Butylacrylat  
 MA: Methylacrylat  
 NTBAM: N-tert.-Butylacrylamid  
 AS: Acrylsäure

10

Das mittlere Molekulargewicht der Beispiele 1 - 5 betrug etwa 800.000 g/mol. Als Referenzmuster wurden die Beispiele 1 - 5 aus Lösung auf eine mit einem Vorstrich (Primer) versehene Polyesterfolie mit 130 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, bei 120 °C getrocknet, mit Elektronenstrahlung gehärtet und anschließend klebtechnisch ausgeprüft. Zur Beurteilung der

15 Effizienz der Vernetzung wurde der Gelwert der Klebmassen gemessen. Der Gelwert gibt den unlöslichen Anteil der Haftklebmasse in Toluol wider. Ferner wurden die Sofortklebkräfte auf Stahl gemessen. Die Ergebnisse der Ausprüfungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

20 Tabelle 2: Klebtechnische Ausprüfung der Referenzmuster

| Beispiel | Elektronenstrahl<br>-Dosis [kGy] | Gelwert<br>[%] | KK-Stahl<br>[N/cm] |
|----------|----------------------------------|----------------|--------------------|
| 1        | 40                               | 65             | 6,5                |
| 2        | 30                               | 55             | 6,0                |
| 3        | 30                               | 56             | 5,9                |
| 4        | 30                               | 59             | 6,1                |
| 5        | 50                               | 72             | 6,5                |

KK: Klebkraft auf Stahl

Die Gelwerte variieren – je nach Comonomerzusammensetzung und Dosis zwischen 55 und 72 %.

5 Durch den relativ hohen Anteil polarer Monomere sind die Klebmassen kohäsiv und besitzen daher relativ geringe Sofortklebkräfte auf Stahl von etwa 6 - 6,5 N/cm. Messungen in Quer- sowie Längsrichtung ergaben im Rahmen der Meßfehler nahezu die identischen Klebkräfte. Die Messung der Doppelbrechung zeigte keine Orientierung innerhalb der Klebmassen. Es wurden keine unterschiedlichen Polarisierbarkeiten in Längs- und Querrichtung festgestellt.

10 Zur Untersuchung des Orientierungseffektes wurden die Beispiele 1 - 5 im Trocknungs-extruder zu 100%-Systemen aufkonzentriert und durch eine Düse mit unterschiedlicher Schlitzbreite beschichtet.

15 Zur Herstellung orientierter Acrylathotmelts wurde die Haftklebmasse durch den Fließvorgang innerhalb der Düse vororientiert. Anschließend wird der Klebefilm auf das Trägermaterial mit einer bestimmten Schichtdicke übertragen. Zur Einstellung der Schichtdicke ist ein bestimmtes Reckverhältnis zwischen Düsenbreite und Schichtdicke erforderlich. Dieser Effekt kann durch Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit (Bahngeschwindigkeit des aufnehmenden Trägermaterials) verstärkt werden. Durch das Verhältnis von Düsenpaltbreite und Schichtdicke der Klebmasse auf dem Trägermaterial kann  
20 das Maß der Orientierung der Polymerketten frei variiert werden.

Zur experimentellen Bestätigung wurden die Klebmassen mit unterschiedlichen Reckverhältnissen und weiteren Versuchsparametern beschichtet. Zur Minimierung der Relaxationszeit wurden die Haftklebmasse nach der Beschichtung im Inline-Prozess mit Elektronenstrahlen vernetzt. Die Relaxationszeiten lagen somit deutlich unterhalb 10 s.  
25 Ergänzende Versuche haben gezeigt, daß nach 48 h noch Orientierungen nachweisbar sind. Diese Experimente wurden mit Beispiel 4 durchgeführt und das optimale Reckverhältnis, die optimale Temperatur der Beschichtungswalze und der Zeitpunkt der Inline-Vernetzung ermittelt. Die Experimente sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.



Tabelle 3: Versuchsparameter zur Orientierung der Klebmasse 4

| Muster | Reckverhältnis | Temperatur der Walze [°C] | Zeitpunkt der Vernetzung | $\Delta n$ -Werte   |
|--------|----------------|---------------------------|--------------------------|---------------------|
| A      | 1:2,3          | 25                        | 2 s                      | $9,3 \cdot 10^{-5}$ |
| B      |                |                           | 1 h                      | $4,2 \cdot 10^{-5}$ |
| C      |                |                           | 48 h                     | $6,6 \cdot 10^{-6}$ |
| D      |                | 90                        | 2 s                      | $3,4 \cdot 10^{-5}$ |
| E      |                |                           | 1 h                      | $7,8 \cdot 10^{-6}$ |
| F      |                |                           | 48 h                     | -                   |
| G      | 1:6            | 25                        | 2 s                      | $1,0 \cdot 10^{-4}$ |
| H      |                |                           | 1 h                      | $5,6 \cdot 10^{-5}$ |
| I      |                |                           | 48 h                     | $8,3 \cdot 10^{-6}$ |
| J      |                | 90                        | 2 s                      | $7,4 \cdot 10^{-5}$ |
| K      |                |                           | 1 h                      | $9,7 \cdot 10^{-6}$ |
| L      |                |                           | 48 h                     | -                   |

$\Delta n$ -Werte: Differenz der Brechungsindizes  $n_{MD}$  in Richtung der Verstreckung und  $n_{CD}$  senkrecht hierzu.

- 5 Das Reckverhältnis wurde durch Variation der Düsenbreite eingestellt. Der Masseauftrag blieb konstant bei  $130 \text{ g/m}^2$ . Die Muster wurden jeweils mit einer Elektronenstrahl-Dosis von 30 kGy bestrahlt. Alle gereckten Muster sind alphabetisch aufgelistet.

- Die Orientierung innerhalb der Acrylhaftklebmassen wurde durch Quantifizierung der Doppelbrechung bestimmt. Der Brechungsindex  $n$  eines Mediums ist gegeben über den Quotienten aus der Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  im Vakuum und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  in dem betrachteten Medium ( $n = c_0/c$ ),  $n$  ist eine Funktion der Wellenlänge des jeweiligen Lichts. Als Maß für die Orientierung der Haftklebmasse dient die Differenz  $\Delta n$  des in eine Vorzugsrichtung (Verstreckungsrichtung, machine direction MD) gemessenen Brechungsindex  $n_{MD}$  und des in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung (cross direction CD) gemessenen Brechungsindex  $n_{CD}$ , also  $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ , dieser Wert ist durch die
- 15 in Test B beschriebenen Messungen zugänglich.

- Alle Muster zeigten eine Orientierung der Polymerketten. Die ermittelten  $\Delta n$ -Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet, wobei die größte Orientierung für das Muster G gemessen wurde ( $\Delta n = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ). Für das weniger stark gereckte Muster A wurde ein  $\Delta n$ -Wert von  $9,3 \cdot 10^{-5}$  bestimmt.
- 20

Der entsprechende  $\Delta n$ -Wert ist abhängig von der Comonomerzusammensetzung und dem Verzweigungsgrad des Polymers. Für die hier dargestellten Polymere ist die Haftklebmasse erfindungsgemäß orientiert, wenn der  $\Delta n$ -Wert  $> 1 \cdot 10^{-5}$  beträgt.

Die Orientierung innerhalb der Acrylathaftklebmassen in dem oben angegebenen Grad konnte somit durch die Doppelbrechungsmessung für die vermessenen Proben nachgewiesen werden.

Die Auswirkungen auf die klebtechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 dargestellt:

| Tabelle 4 |             |                    |                    |
|-----------|-------------|--------------------|--------------------|
| Muster    | Gelwert [%] | KK-Stahl MD [N/cm] | KK-Stahl CD [N/cm] |
| A         | 61          | 5,2                | 6,7                |
| B         | 59          | 5,8                | 6,4                |
| C         | 59          | 6,1                | 6,2                |
| D         | 59          | 6,3                | 6,6                |
| E         | 60          | 6,0                | 6,4                |
| F         | 56          | 6,1                | 6,0                |
| G         | 63          | 4,9                | 6,9                |
| H         | 62          | 5,9                | 6,5                |
| I         | 60          | 6,0                | 6,1                |
| J         | 62          | 5,8                | 6,7                |
| K         | 59          | 5,9                | 6,4                |
| L         | 58          | 6,0                | 6,0                |

10 Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>  
 KK: Klebkraft auf Stahl;  
 MD (maschine direction; Verstreckungsrichtung); CD (cross direction, Querrichtung)

15 Für die Muster A und G wurden bezugnehmend auf die Klebkräfte für MD (maschine direction; Verstreckungsrichtung (Längsrichtung, in der die Haftklebmasse gereckt wurde)) und für CD (cross direction, Querrichtung, senkrecht auf MD) nur relativ geringe Unterschiede in der Klebkraft gemessen, wobei für MD jeweils die niedrigen Werte gemessen wurden. Auch die Gelwerte nach der Elektronenstrahl-Vernetzung schwanken  
 20 relativ wenig mit dem Grad der Orientierung. Die stärksten Orientierungen wurden mit kurzer Relaxationszeit und kalter Beschichtungsrolle erzielt.

Um die universelle Übertragbarkeit zu gewährleisten, wurden weitere Acrylathotmelts mit unterschiedlichen Comonomerzusammensetzungen aus der Schmelze beschichtet.

25 Die Ergebnisse der klebtechnischen Ausprüfung sind in Tabelle 5 dargestellt.

| Tabelle 5 |                              |             |                    |                    |                     |
|-----------|------------------------------|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Muster    | Elektronenstrahl-Dosis [kGy] | Gelwert [%] | KK-Stahl MD [N/cm] | KK-Stahl CD [N/cm] | $\Delta n$ -Werte   |
| 1#        | 40                           | 72          | 5,8                | 6,8                | $1,5 \cdot 10^{-4}$ |
| 2#        | 30                           | 62          | 5,7                | 6,4                | $0,8 \cdot 10^{-4}$ |
| 3#        | 30                           | 61          | 5,5                | 6,2                | $1,2 \cdot 10^{-4}$ |
| 5#        | 50                           | 75          | 5,9                | 6,7                | $0,6 \cdot 10^{-4}$ |

Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>

KK: Klebkraft auf Stahl;

MD (maschine direction; Verstreckungsrichtung); CD (cross direction, Querrichtung)

- 5  $\Delta n$ -Werte: Differenz der Brechungsindizes  $n_{MD}$  in Verstreckungsrichtung und  $n_{CD}$  senkrecht hierzu.

- 10 Die Ausprüfungen der gereckten Muster zeigen, daß generell Acrylathafklebmassen mit anisotropen Klebeeigenschaften erzeugt werden können, indem die Haftklebmasse in einer Extrusionsdüse ausgeformt wird, bei der Beschichtung stark gereckt wird und dieser Zustand anschließend mit Elektronenbestrahlung „eingefroren“ wird. Die für Muster 1#, 2#, 3#, 5# ermittelten  $\Delta n$ -Werte liegen in etwa auf dem Niveau desjenigen von Muster G. Für die Muster 1#, 2#, 3# und 5# wurden nur relativ geringe Unterschiede in den Klebkräften für Längs- und Querrichtung gemessen. Wiederum werden in Verstreckungsrichtung (MD) niedrigere Klebkräfte gemessen.

Dagegen zeigen Zug/Dehnmessungen einen deutlichen Einfluß der Orientierung auf die physikalischen Eigenschaften der Haftklebmassen. In Abbildung 1 sind die Zug/Dehn-Diagramme der Muster 1#, 2#, 3# und 5# dargestellt.

- 20 Die Muster 1#, 2#, 3# und 5# zeigen nach der Orientierung in Verstreckungsrichtung (MD) eine bedeutend geringere Dehnung. Die Spannung steigt bereits auf einer sehr kurzen Strecke schnell an und die Muster reißen. In der Querrichtung (CD) lassen sich Beispiele mit weit über 1000 % Dehnung weiter strecken und sind in dieser Richtung bedeutend weniger reißfest.

25

Für die klebtechnische Anwendung dieser orientierten Haftklebmassen ist der Rückschumpf ein entscheidender Faktor. Orientierte Klebmassen besitzen die Tendenz, sich nach der Streckung in eine vorgegebene Richtung durch das ‚Entropieelastische Verhalten‘ in den Ausgangszustand zurückzubewegen. Zur analytischen Fassung dieser Problematik wurde der Rückschumpf der orientierten Muster bestimmt.

30

Die bei Raumtemperatur ermittelten Werte sind in Tabelle 6 aufgelistet:

| Tabelle 6 |                 |
|-----------|-----------------|
| Muster    | Rückschumpf [%] |
| 1#        | 91              |
| 2#        | 95              |
| 3#        | 93              |
| 5#        | 90              |

Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>

- 5 Die Werte wurden jeweils nach 1 Woche Lagerung ermittelt. Weiterhin verdeutlicht der starke Rückschumpf aller orientierten Muster das Bestreben der Haftklebemasse, wieder in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Durch die Elektronenstrahl-Vernetzung kann die Orientierung eingefroren werden. Die Muster 1#, 2#, 3# und 5# wurden in Tabelle 7 mit den dargestellten Elektronenstrahl-Dosen vernetzt, um dann nach 2-monatiger Lagerung wiederum den Rückschumpf dieser Haftklebmassen zu ermitteln.

| Tabelle 7 |                              |                 |
|-----------|------------------------------|-----------------|
| Muster    | Elektronenstrahl-Dosis [kGy] | Rückschumpf [%] |
| 1#        | 40                           | 89              |
| 1#        | 0                            | -25             |
| 2#        | 30                           | 94              |
| 2#        | 0                            | -5              |
| 3#        | 30                           | 92              |
| 3#        | 0                            | 0               |
| 5#        | 50                           | 90              |
| 5#        | 0                            | -8              |

Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>

- 15 Tabelle 7 belegt, daß durch die Elektronenstrahl-Vernetzung die Orientierung eingefroren werden und auch nach 2-monatiger Lagerung durch den Rückschumpf für Produktanwendungen genutzt werden kann. Der Vergleich mit den jeweils unvernetzten Mustern verdeutlicht, daß die Haftklebmassen ohne Vernetzung relaxieren und somit der Rückschumpf nicht mehr existent ist. Hier ist im Gegenteil bei einigen Proben sogar eine

geringfügige Ausdehnung der Proben während der Messung zu beobachten, welche auf die auf die aufgehängten Proben einwirkende Schwerkraft zurückzuführen ist.

Für Produktanwendungen läßt sich der Rückschumpf noch durch Temperatureinwirkung beschleunigen. In Tabelle 8 wurde der Rückschumpf der Muster in Abhängigkeit von der

5 Temperatur und der Zeit gemessen.

| Tabelle 8 |                          |                 |
|-----------|--------------------------|-----------------|
| Muster    | Zeit [h]/Temperatur [°C] | Rückschumpf [%] |
| 1#        | 2/40                     | 72              |
| 1#        | 2/60                     | 78              |
| 2#        | 3/40                     | 76              |
| 2#        | 3/60                     | 81              |
| 3#        | 2/40                     | 70              |
| 3#        | 3/60                     | 82              |
| 5#        | 2/40                     | 73              |
| 5#        | 2/60                     | 80              |

Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>

- 10 Durch die Temperaturbehandlung wird der Rückschumpf wesentlich beschleunigt. Die Muster erreichen bei einer Temperierung von 60 °C schon nach relativ kurzer Zeit (3 h) einen Rückschumpf von über 80 % und damit nahezu einen Wert, der sonst erst bei Lagerung von mehreren Tagen erzielt wird. Dies kann bevorzugt bei spannungsfreien Verklebungen auf gewölbten Oberflächen genutzt werden.
- 15 Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse lassen sich neue Haftklebebandprodukte realisieren, die sich diese beschriebenen Effekt zunutze machen. Bei Verklebungen von Kabelbäumen im Motorraum treten z.T. sehr hohe Temperaturunterschiede auf. Daher werden bevorzugt Acrylathaftklebebänder für solche Anwendungen eingesetzt. Im Gegensatz zu einer handelsüblichen Acrylatklebemasse wird eine orientierte Klebemasse
- 20 sich bei Erwärmung durch den beschriebenen und gemessenen Rückschumpf zusammenziehen und somit einen festen Verbund aus den Kabeln und dem dämmenden Vlies bilden. Gegenüber den orientierten Naturkautschukklebemassen bleiben die Vorteile, wie z.B. höhere Temperaturbeständigkeit in einem großen Temperaturfenster sowie die bessere Alterungsbeständigkeit bestehen.

Weiterhin kann man sich den rückschrumpfenden Effekt bei Verklebungen von gewölbten Oberflächen zunutze machen. Durch Aufbringen eines Haftklebebandes auf eine gewölbte Oberfläche mit anschließender Erhitzung zieht sich das Haftklebeband zusammen und gleicht sich somit der Wölbung des Substrates an. Auf dieser Weise wird die Verklebung deutlich erleichtert und die Anzahl der Lufteinschlüsse zwischen Substrat und Klebeband deutlich verringert. Die Haftklebemasse kann die optimale Wirkung aufbringen. Dieser Effekt kann durch ein orientiertes Trägermaterial noch unterstützt werden. Nach der Applikation schrumpft unter Erhitzung sowohl das Trägermaterial und die orientierte Haftklebemasse, so daß die Verklebungen auf der Wölbung vollkommen spannungsfrei sind.

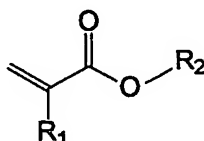
Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen bieten ebenfalls einen weiten Bereich für Anwendungen, die Vorteile der geringen Dehnung in Längsrichtung sowie der Möglichkeit des Rückschrumpfes in einer vorteilhaften Weise ausnutzen.

Auch die Eigenschaft der Vordehnung der Haftklebemassen läßt sich hervorragend nutzen. Ein weiteres beispielhaftes Einsatzgebiet für solche hochorientierten Acrylathaftklebemassen sind stripbare doppelseitige Verklebungen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Stripprodukten ist die orientierte Haftklebemasse bereits zu mehreren 100 %ten vorgedehnt, so daß zur Entfernung der doppelseitigen Verklebung die Acrylathaftklebemasse in Verstreckungsrichtung (MD) nur noch um wenige Prozent gedehnt werden muß. In besonders bevorzugter Weise werden diese Produkte als Acrylathotmelts mit einer Schichtdicke von mehreren 100 µm hergestellt. In besonders bevorzugter Weise werden Reinacrylate eingesetzt. Gegenüber herkömmlichen Systemen (Mehrschichtaufbauten, SIS-Klebmassen) sind die orientierten Acrylatstrips transparent, alterungsstabil und kostengünstig in der Fertigung.

# **Patentansprüche**

1. Haftklebmasse, erhältlich durch radikalische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5
- die Haftklebmasse zu mindestens Gew.-65 % auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert:

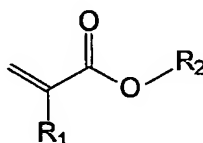


10

wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  ist und der Rest  $R_2 = H$  oder  $CH_3$  ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen.

- 15
- das mittlere Molekulargewicht der Haftklebmasse mindestens 650.000 beträgt,
  - die auf einen Träger aufgetragene Haftklebmasse eine Vorzugsrichtung besitzt, wobei der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex  $n_{MD}$  größer ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex  $n_{CD}$ , und wobei die Differenz  $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$  mindestens  $1 \cdot 10^{-5}$  beträgt.

20 2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acrylisches Monomer zumindest eines aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel



25

wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  ist und der Rest  $R_2$  gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 - 9 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.

3. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß  
als Monomere Vinylverbindungen zu einem Anteil von bis zu 35 Gew.-% eingesetzt  
5 werden, insbesondere eine oder mehrere Vinylverbindungen gewählt aus der folgenden Gruppe:  
Vinylester, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Nitrile ethylenisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe.
- 10 4. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß  
Harze oder andere Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozon-  
schutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger  
und/oder Füllmittel zugesetzt sind.
- 15 5. Haftklebmasse nach einem der oberen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß  
für die Vernetzung der Polyacrylatmasse Vernetzer zugesetzt sind, insbesondere bi-  
oder multifunktionelle Acrylate und/oder Methacrylate, bi- oder multifunktionelle Iso-  
cyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung orientierter Acrylhaftklebmassen, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
- Polymerisation eines Gemisches enthaltend zumindest ein Monomer auf Vinyl-, Acryl- oder Methacrylbasis oder eine Kombination dieser Monomere, wobei das  
25 mittlere Molekulargewicht der entstehenden Polymere oberhalb von 650.000 liegt,
    - anschließender Extrusionsbeschichtung der Polymermasse,
    - anschließender Vernetzung der Polymermasse auf dem Träger durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen
- 30 7. Klebeband mit einer ein- oder beidseitig auf einem Träger aufgetragenen Acrylhaftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche.